

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

**UTJECAJ TEMPERATURE SINTERIRANJA NA TVRDOĆU
ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Ivan Marković

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ TEMPERATURE SINTERIRANJA NA TVRDOĆU
ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Voditelj rada:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Ivan Marković

Zagreb, 2009.

Izjava

Izjavljujem da sam završni rad na temu "Utjecaj temperature sinteriranja na tvrdoću aluminij oksidne keramike" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade završnog rada pružili su mi mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, dipl. ing. Sanja Šolić i laborantica gospođa Nada Varga.

Sadržaj

1. UVOD	1
2.0 TEORIJSKI DIO	2
2.1 Definicija tehničke keramike	2
2.2 Podjela tehničke keramike	3
2.2.1 Podjela keramike prema veličini zrna	3
2.2.2 Podjela tehničke keramike prema namjeni	3
2.2.3 Podjela keramike prema mineralnom, odnosno kemijskom sastavu	4
2.3 Oksidna keramika	5
2.4 Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3)	6
2.5 Postupci proizvodnje keramike	8
2.5.1 Sirovine i aditivi	8
2.5.2 Priprava mase za oblikovanje	10
2.5.3.1 Prešanje	11
2.5.3.2 Plastično oblikovanje	12
2.5.4 Sinteriranje	13
2.6 Mikrotvrdoća aluminij oksidne keramike	18
2.7 Žilavost aluminij oksidne keramike	20
3.0 EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminij oksida	22
3.2. Priprema sinteriranog uzorka Al_2O_3 keramike za keramografiju	22
3.3. Mjerenje mikrotvrdoće i žilavosti	24
4. REZULTATI	25
4.1 Rezultati mjerenje tvrdoće	25
4.3. Rezultati određivanja lomne žilavosti	35
5. ZAKLJUČAK	37
6. POPIS LITERATURE	38

Popis oznaka i mjernih jedinica

HV	tvrdća po Vickersu,
F	primijenjena sila, [N],
S	površina šuplje piramide nastale u materijalu, [mm ²],
d	srednja vrijednost dijagonala baze piramide, [mm],
α	koeficijent $\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator,
R^2	koeficijent korelacije,
K_{IC}	lomna žilavost, [MPa \sqrt{m}],
c	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine, [m],
E	je Youngov modul elastičnosti, [GPa],
H	tvrdća po Vickersu, [GPa],
A	konstanta za pojedini materijal (Meyerov model),
n	Meyerov indeks (ili broj),

Popis slika

Slika 1. Aluminijska oksidna keramika.

Slika 2. Aluminijska oksidna keramika.

Slika 3. Mikrostruktura sitnozrnate aluminijske oksidne keramike [2].

Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminijske oksidne keramike [2].

Slika 5. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2].

Slika 6. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje) [4].

Slika 7. Suho prešanje [2].

Slika 8. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2].

Slika 9. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2].

Slika 10. Suho sinteriranje [4].

Slika 11. Mokro sinteriranje [4].

Slika 12. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [4].

Slika 13. Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore [4].

Slika 14. Krivulja osnovnog skupljanja za vrijeme sinteriranja ovisno o temperaturi, $T_2 > T_1$ [4].

Slika 15. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću.

Slika 16. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [17].

Slika 17. Palmqvist pukotina [7].

Slika 18. Medijan pukotina [7].

Slika 19. Mikrotvrdomjer Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B.

Slika 20. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće a) HV 0,2 b) HV 0,5 c) HV 1 za uzorak koji je sinteriran na temperaturi od 1550 °C.

Slika 21. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak A.

Slika 22. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak B.

Slika 23. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak C.

Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak A, prema Meyerovom zakonu.

Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak B, prema Meyerovom zakonu.

Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak C, prema Meyerovom zakonu.

Popis tablica

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2].

Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2].

Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].

Tablica 4. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al_2O_3).

Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,2 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,5 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 1 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,2 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C.

Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,5 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C.

Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 1 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C.

Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,2 : uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C.

Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,5 : uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C.

Tablica 13. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 1: uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C.

Tablica 14. Usporedba vrijednosti tvrdoća HV0,2; HV0,5 i HV1 za uzorak A, B i C.

Tablica 15. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj temperature sinteriranja na tvrdoću i lomnu žilavost aluminij oksidne keramike oblikovane hladnih izostatičkim prešanjem. Nakon oblikovanja sirovci su sinterirani na temperaturi od 1550, 1600 i 1650 °C u električnoj peći.

Na ispoliranim površinama aluminij oksidne keramike izmjerena je tvrdoća metodom po Vickersu pri sljedećim opterećenjima: 1,962 N, 4,905 N i 9,807 N. U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljen je Meyerov zakon. Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoće značajno ovise o opterećenju. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije) potvrdila je da se Meyerov zakon može uporabiti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću ispitivanih uzoraka aluminij oksidne keramike.

Osim tvrdoće, u radu je određena i lomna žilavost (K_{IC}) za sve tri temperature sinteriranja. Za određivanje lomne žilavosti (K_{IC}) korišten je matematički model po Anstisu koji se temelji na mjerenju duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otisaka nakon utiskivanja Vickersovog indentora na ispoliranu površinu uzorka aluminij oksida. Lomna žilavosti (K_{IC}) ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.

Nešto veće vrijednosti mikrotvrdoće dobivene su za uzorak aluminij oksidne keramike koji je sinteriran na temperaturi od 1550 °C u odnosu na uzorke koji su sinterirani na temperaturi od 1600 i 1650 °C. Vrijednosti mikrotvrdoća za sva primijenjena opterećenja za uzorke aluminij oksidne keramike koji su sinterirani na temperaturi od 1600 i 1650 °C su približno iste.

1. UVOD

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namjenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva kao što su visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoka otpornost na puzanje, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost omogućuju izuzetno široku primjenu keramičkih materijala u tehnici.

Njihovu primjenu u tehnici ponekad ograničava mala žilavost, niska otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća.

Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) smatra se najvažnijim materijalom iz grupe oksidne keramike. Odlikuje se najširokom primjenom od svih oksidnih keramika zbog svojih odličnih svojstava, poput visoke čvrstoće i tvrdoće, dobre temperaturne stabilnosti, velike otpornosti na abrazijsko trošenje, otpornosti prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama) i korozijske postojanosti pri povišenim temperaturama.

U završnom radu će se ispitati utjecaj temperature sinteriranja na tvrdoću i lomnu žilavost aluminij oksidne keramike.

2.0 TEORIJSKI DIO

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (*κεραμος*) keramos što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom.

2.1 Definicija tehničke keramike

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama.

Tehnička keramika je skupni naziv za sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Takva keramika se opisuje različitim pojmovima poput visokokvalitetne keramike, konstrukcijske, industrijske, inženjerske, funkcionalne, rezne keramike, elektrokeramike i biokeramike [2].

Svojstva tehničke keramike ovise o nizu čimbenika od kojih su najznačajniji: kemijski sastav, mikrostruktura i stanje površine. Važan je odabir sirovine obzirom na vrstu, čistoću, veličinu zrna i specifičnu površinu. Isto tako važno je pažljivo odabrati pomoćna sredstva (aditive): anorganska pomoćna sredstva za sinteriranje, pomoćna sredstva za oblikovanje, sredstva za tečenje, plastifikatore i očvršćivače.

2.2 Podjela tehničke keramike

Postoje različite podjele tehničke keramike: prema veličini zrna, prema namjeni i prema kemijskom sastavu.

2.2.1 Podjela keramike prema veličini zrna

Podjela keramike prema veličini zrna uobičajena je u keramičkoj industriji Njemačke i to na:

- **grubu keramiku** (veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm) i
- **finu keramiku** (veličina zrna manja od 0,1 mm) [2].

U finu keramiku ubraja se keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, brusna sredstva na keramičkoj osnovi. Gruba keramika se rabi za opekarske proizvode i konvencionalne vatrostalne materijale.

2.2.2 Podjela tehničke keramike prema namjeni

Tehnička keramika može se podijeliti prema sljedećoj namjeni [2]:

- **funkcionalna keramika** je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva),
- **visokokvalitetna keramika** je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva,
- **konstrukcijska keramika** podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna),
- **inženjerska keramika** (ima isto značenje kao i konstrukcijska keramika) ,
- **elektrokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici,
- **reznna keramika** je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje),
- **biokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Budući da prema tim pojmovima nije moguća jasna klasifikacija keramičkih materijala, oni se još dodatno dijele prema mineralnom, odnosno kemijskom sastavu [2].

2.2.3 Podjela tehničke keramike prema mineralnom, odnosno kemijskom sastavu

Prema mineralnom, odnosno kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

1) Silikatna keramika - silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij [2,3].

2) Oksidna keramika - Pod pojmom oksidna keramika podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (> 90 %), odnosno koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [2]. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće [2].

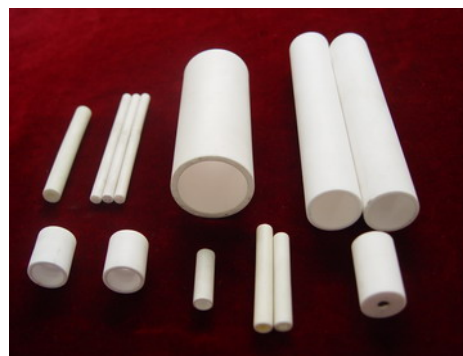
3) Neoksidna keramika - Skupini neoksidne keramike pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija [2]. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid, silicij nitrid, aluminij nitrid, bor-karbid i dr.

2.3 Oksidna keramika

Oksidna keramika obuhvaća grupu materijala čiji sastav su uglavnom jednokomponentni i jednofazni metalni oksidi. Oksidna keramika ima izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine, visokog stupnja čistoće, proizvode se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura. Predstavnici jednokomponentnih sustava su aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid i titanov oksid. Višekomponentni sustavi dijele se na miješanu oksidnu keramiku (aluminijev titanat, olovni cirkonij titanat [piezokeramika]) i na kompozitnu keramiku (aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom). Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, ali se primjenjuje i u neelektrične svrhe, na primjer, u industriji papira ili tekstilnoj industriji. Najčešće upotrebljavana keramika iz ove skupine je aluminiij oksidna keramika.



Slika 1. Aluminiij oksidna keramika



Slika 2. Aluminiij oksidna keramika

2.4 Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3)

Aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

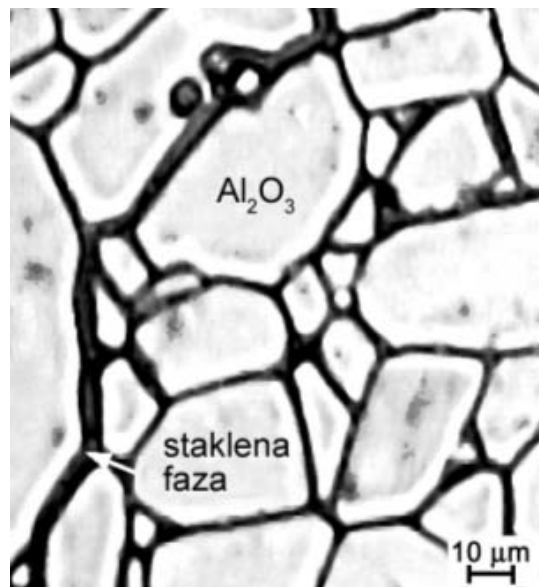
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronici za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantante,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

U praksi se najčešće koristi aluminij oksidna keramika s udjelom aluminij oksida u području od 80 % do 99 %. Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (slika 3 i 4). Udjel aluminij oksida ne određuje mehanička svojstva jer ona ovise o pripremi praha za proizvodnju keramike.



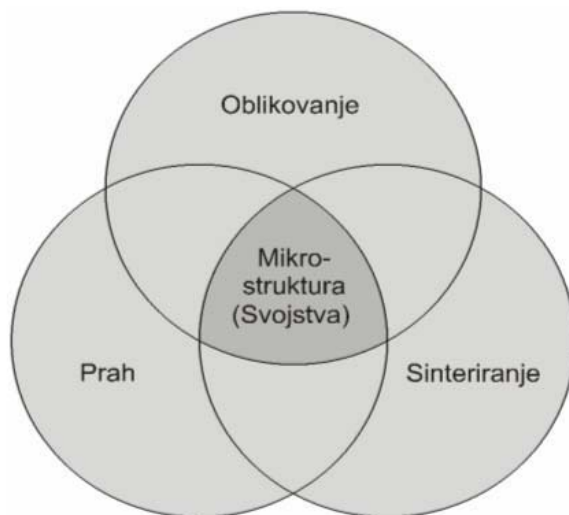
Slika 3. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2]



Slika 4. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2]

2.5 Postupci proizvodnje keramike

Na slici 5 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [2].



Slika 5. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2]

U procesu proizvodnje prah, oblikovanje i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala a time i njihova svojstva.

2.5.1 Sirovine i aditivi

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrida, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i silicija s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [3]. Pri tome su važna sljedeća svojstva:

- vrsta sirovine,
- čistoća,
- veličina zrna (slika 3 i 4),
- specifična površina,
- vrsta i količina pomoćnih sredstava (aditiva).

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

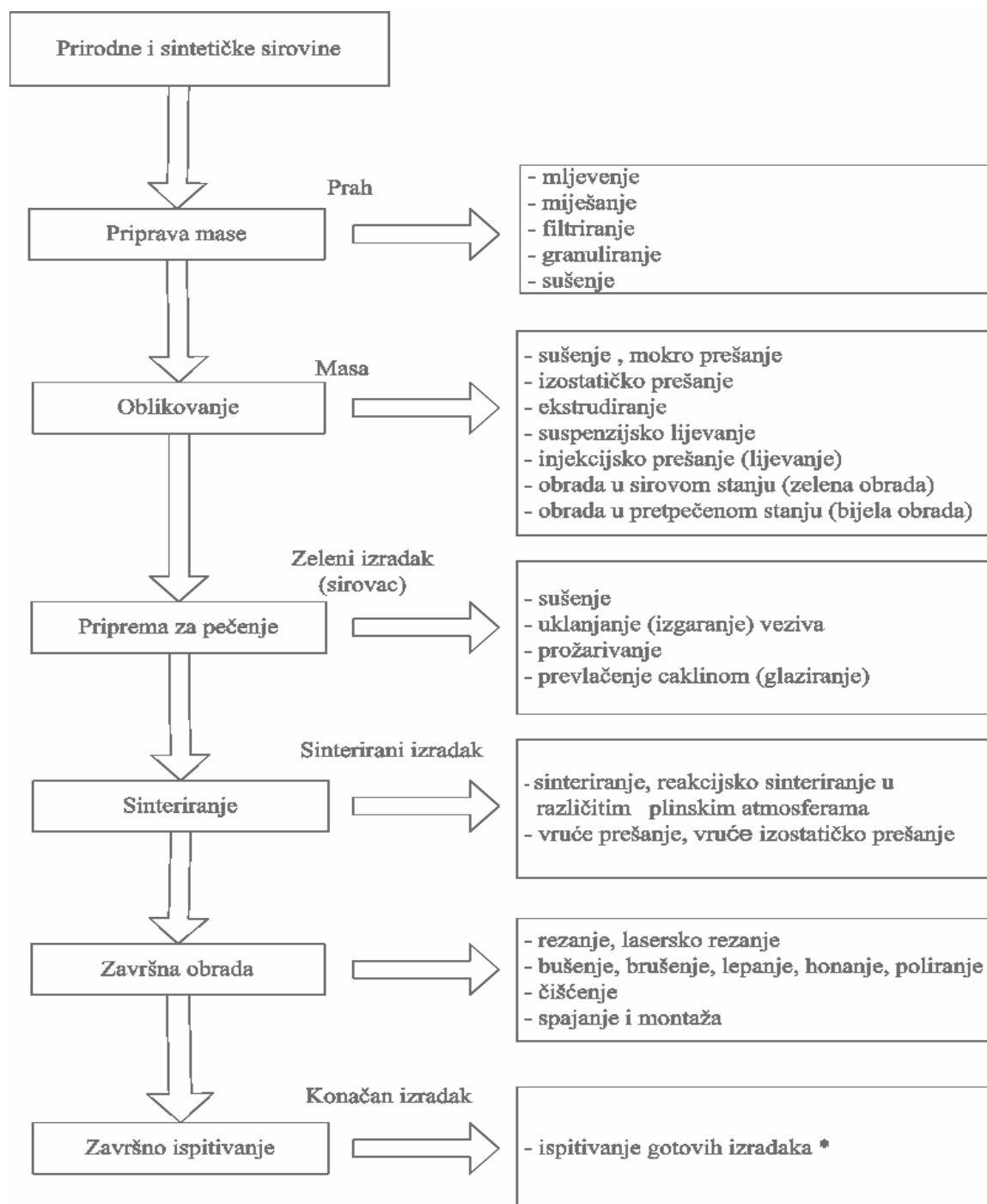
- pomoćna sredstva za oblikovanje (uglavnom organske tvari):
 - sredstva za tečenje,
 - plastifikatori,

- očvršćivači.

- pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganske tvari – npr. MgO).

Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2]



* - po specifičnim zahtjevima kupaca

2.5.2 Priprava mase za oblikovanje

Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala je priprema mase za oblikovanje. Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

I u jednom i u drugom slučaju ovisno o daljnjem postupku oblikovanja masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje,
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.

2.5.3 Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnu obradu (slika 6). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [2]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



Slika 6. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje) [4]

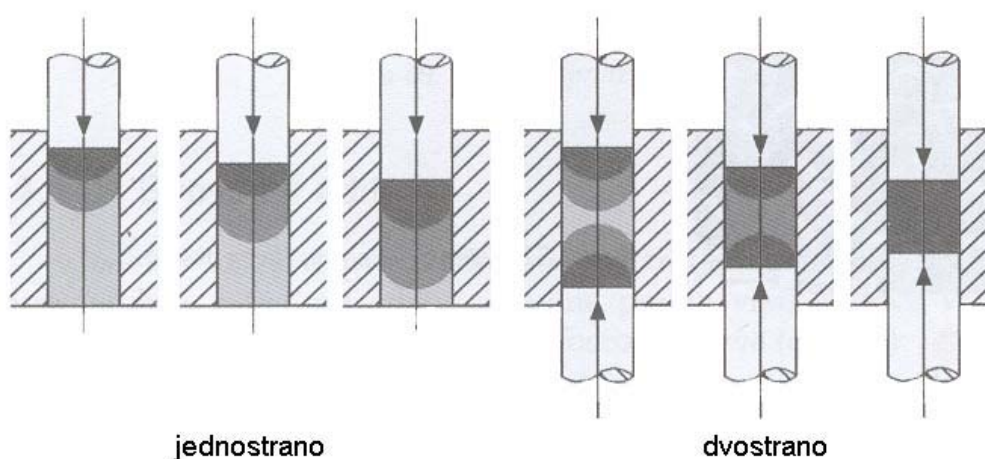
Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode:

- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15%,
- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15–25 %,
- lijevanje (lijevanje suspenzije, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25 %.

2.5.3.1 Prešanje

Suho prešanje

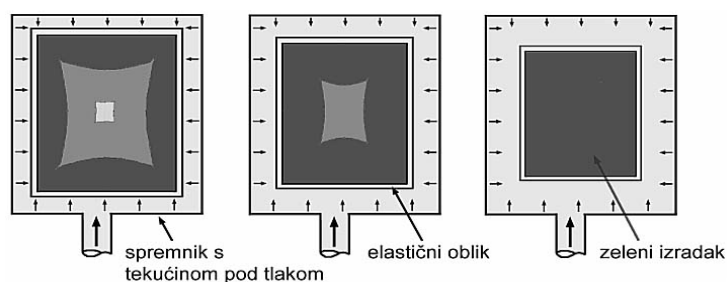
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjuje u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 7 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja jednoliko raspoređeno, kako se to može vidjeti na slici (siva područja).



Slika 7. Suho prešanje [2]

Izostatičko prešanje

Izostatičko prešanje, (slika 8), koristi se za dobivanje sirovaca jednostavnijih oblika koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu raznih prototipova i maloserijskih proizvoda.



Slika 8. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2]

Izradu određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svječice, kugle za mljevenje, manji klipovi, savnice za zavarivanje).

Mokro / vlažno prešanje

Mase sa vlažnošću od 10 % do 15 % pod utjecajem jednoosnih tlačnih opterećenja postaju tekuće i postižu ravnomjerno zgušnjavanje. Stupanj zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

Ovaj postupak prešanja koristi se pri izradi izradaka složenijeg oblika, npr. s navojima, utorima, bočnim rupama i slično.

2.4.5.2 Plastično oblikovanje

Ekstrudiranje

Kod ekstrudiranja homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice). Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvoditi razne osovine i cijevi.

Injekcijsko prešanje

Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

2.5.3.3 Lijevanje

Lijevanje suspenzije

Pri lijevanju suspenzije keramička masa ulijeva se u gipsane kalupe. Metoda je jednostavna i koristi se za proizvodnju složenih dijelova i prototipova.

Lijevanje folija

Keramičke suspenzije s različitim dodacima lijevaju se na čelične beskonačne trake. U smjeru suprotnom od kretanja trake struji vrući zrak koji suši masu. Na kraju trake dobiva se fleksibilna folija. Ovim postupkom mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine 0,25 do 1,0 mm.

2.5.4 Sinteriranje

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci, osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari.

Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja.

Što je veći sadržaj vlage u sirovcu skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Iza sušenja slijedi uklanjanje preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje kao i ostalih organskih aditiva. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi (slika 9) pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale (tablica 2). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2]

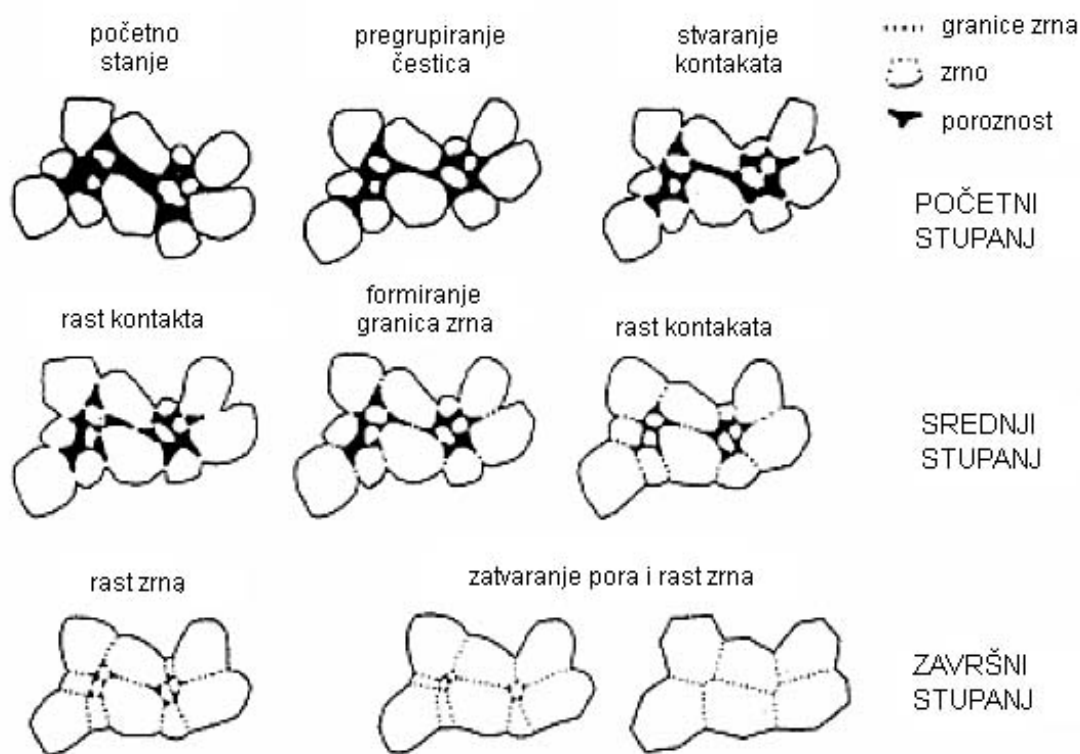
Materijal	Skupljanje, S
SISIC / RSIC*	~ 0%
SSIC**	18 – 20%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
Al_2O_3	cca. 18%
ZrO_2	~ 25%

* SISIC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid

** SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 9. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2]

Sinteriranje se provodi na visokim temperaturama (tablica 3) određeno vrijeme u plinskoj ili električnoj peći uz postepeno grijanje i hlađenje u odgovarajućoj atmosferi.

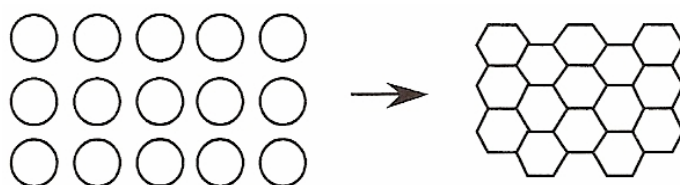
Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].

Keramika	Temperatura sinteriranja, [°C]
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
SSIC	oko 1900
Si_3N_4	oko 1700

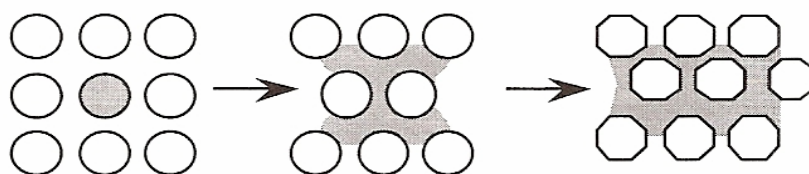
Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca. $2/3 T_t$), tako da je izradak još u krutom stanju ali je olakšana difuzija atoma. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem „vrata“ na mjestu kontakta. [4]

Proizvodi od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće sinteriraju se reakcijama u čvrstom stanju (suho sinteriranje).

U nekim stadijima sinteriranja može se javiti i talina. Općenito procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi. Prema broju komponenata i prisutnih faza sinteriranje može biti: sinteriranje jednokomponentnih sustava, sinteriranje višekomponentnih sustava, suho sinteriranje (slika 10), mokro sinteriranje (slika 11).



Slika 10. Suho sinteriranje [4]



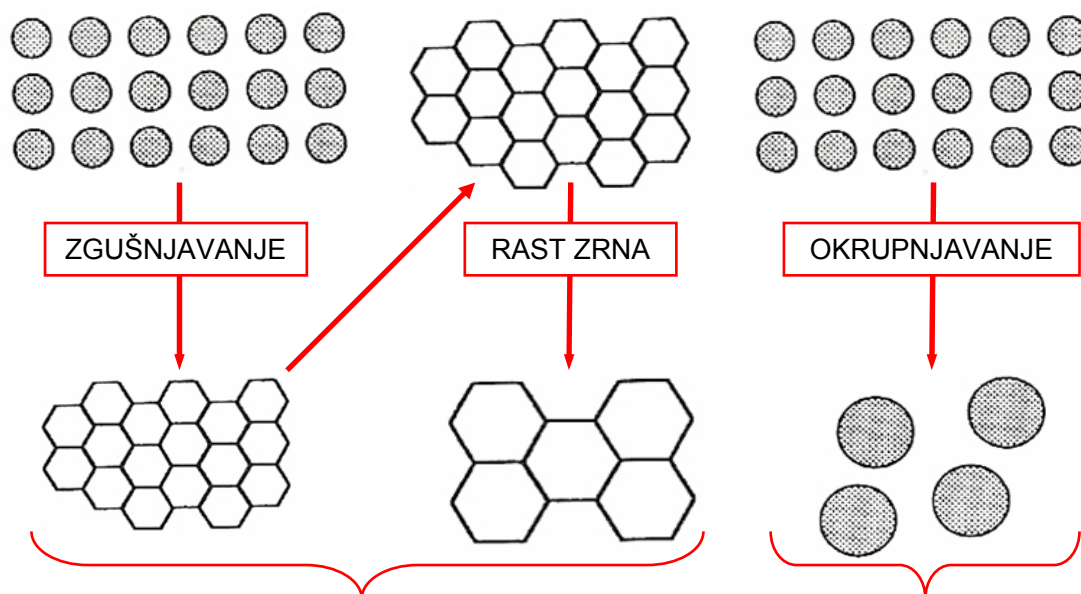
Slika 11. Mokro sinteriranje [4]

Suho sinteriranje

Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije. Smanjenje površinske energije može se postići na dva načina [4]:

- redukcijom na ukupnoj površini porastom prosječne veličine zrna, što vodi procesu OKRUPNJAVANJA
- i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iza čega slijedi rast zrna što vodi procesu ZGUŠNJAVANJA (slika 12).

Obično su oba mehanizma u konkurenciji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postajati manje i s vremenom će nestati i rezultirat će kompaktnim skupljanjem. Ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće (slika 13).



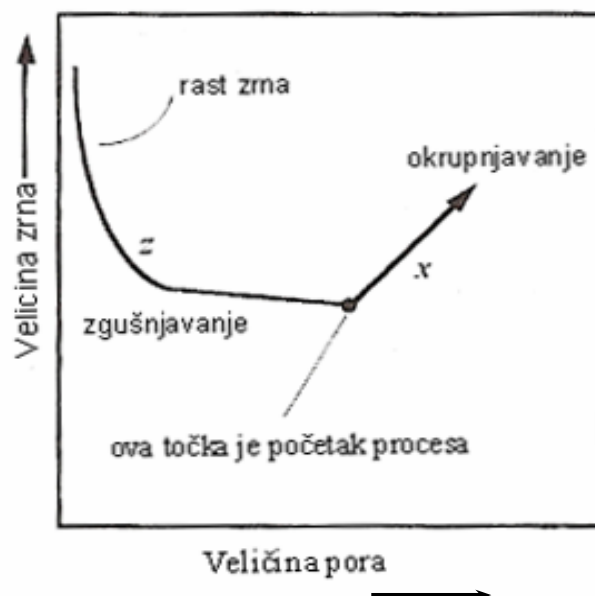
- a) ZGUŠNJAVANJE nakon toga slijedi RAST ZRNA b) OKRUPNJAVANJEM rastu velika zrna na račun malih.

Slika 12. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje[4].

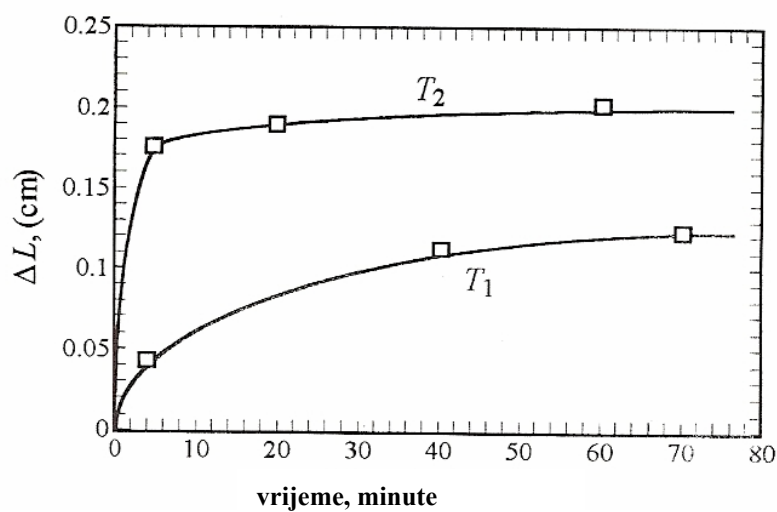
Da bi se razumjela zbivanja tijekom procesa sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanje, veličinu zrna i pora u ovisnosti o varijablama sinteriranja (kao što su: vrijeme, temperatura i početna veličina čestica). Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom.

Najbolji način određivanja skupljanja (zgušnjavanja) je mjerenje gustoće sinteriranog uzorka (najčešće se prikazuje kao postotak teoretske gustoće) u ovisnosti o vremenu sinteriranja ili mjerenjem promjene dimenzije.

Mjerenje dimenzije se najčešće provode dilatometrom. Duljina oblikovanog uzorka mjeri se ovisno o vremenu pri određenoj temperaturi. Krivulje skupljanja za dvije različite temperature $T_2 > T_1$ prikazane su na slici 14.



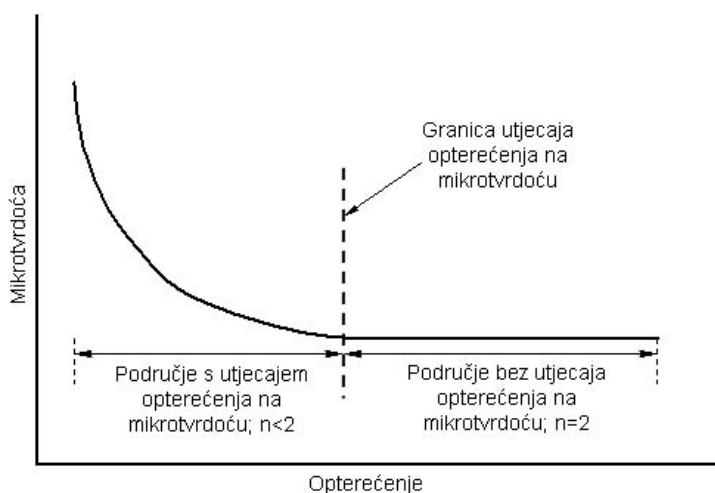
Slika 13. Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore[4]



Slika 14. Krivulja osnovnog skupljanja za vrijeme sinteriranja ovisno o temperaturi, $T_2 > T_1$ [4]

2.6 MIKROTVRDOĆA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Istraživanja brojnih autora potvrđuju da mikrotvrdoća obično ovisi o opterećenju. Pri malim opterećenjima mikrotvrdoća se smanjuje [6 – 11] ili povećava [12] porastom opterećenja. Kod nekih materijala mikrotvrdoća (prividna) smanjuje se porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću) dok kod nekih materijala mikrotvrdoća se povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću) [6, 12]. Utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću je shematski prikazan na slici 15. Pri vrlo malim opterećenjima prividna mikrotvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću) mikrotvrdoća ima konstantnu vrijednost. Prema literaturnim podacima mikrotvrdoća koja ne ovisi o opterećenju odnosi se na "stvarnu" mikrotvrdoću. Utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću zamijećen je kod metalnih materijala, anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.



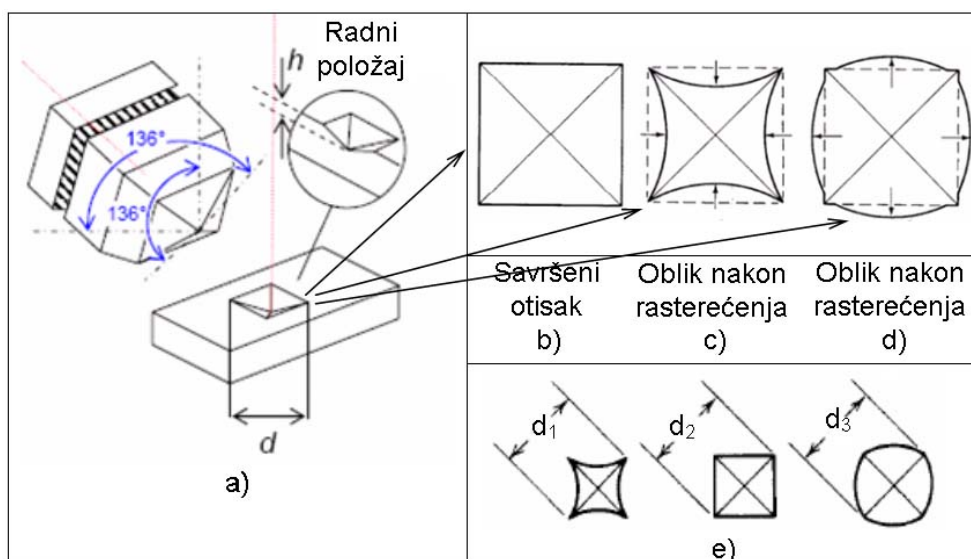
Slika 15. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću.

Postoji nekoliko objašnjenja o porijeklu utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću. Najuobičajenije tumačenje odnosi se na objašnjenje pogrešaka koje proizlaze iz omjera elastične i plastične deformacije tijekom formiranja otiska; kočenje gibanja dislokacija, granice zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja; otvrdnjavanje tijekom utiskivanja; optička rezolucija leća objektiva koje se koriste; pojava zaostalih napetosti na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja površine uzorka prije mjerenja mikrotvrdoće, itd. [13, 14].

U svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja (F) i veličine otiska nakon rasterećenja (d) predloženo je nekoliko matematičkih modela [6 – 8]:

- Mayerov zakon,
- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Za određivanje mikrotvrdoće keramičkih materijala koristi se metoda po Vickersu ili po Knoopu [1, 16]. Određivanje mikrotvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka. Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od 136° . Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika piramide.



Slika 16. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [17]

Otisak koji ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika (slika 16 b)), nego dolazi do iskrivljenja uslijed elastičnog efekta. Na slici 16 c) prikazan je oblik otiska nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala oko ravnih površina penetratora (dolazi do smanjivanja (skupljanja) površine otiska), a na slici 16 d) vidi se deformacija otiska uslijed proširenja površina (povećanje površine otiska) oko ravnih površina penetratora. Utjecaj elastične deformacije na veličinu otiska prikazuje slika 16 e) na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijagonala, ali različitih površina ($d_1 = d_2 = d_3$; $A_1 < A_2 < A_3$)

Mikrotvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (1)$$

gdje je:

F – primijenjena sila

S – površina šuplje piramide nastale u materijalu.

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale (d_1 , d_2) baze piramide otisnute u materijalu, a mikrotvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

gdje je:

F – primijenjena sila u N

d – srednja vrijednost dijagonala baze piramide u mm, $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

$\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator.

2.7 ŽILAVOST ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Brojni objavljeni radovi [15, 18-23] upućuju na povezanost duljine pukotina nakon utiskivanja penetratora pri određivanju tvrdoće i vrijednosti lomne žilavosti. Tako su duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otiska kada se Vickersov penetrator utiskuje na ravnu ispoliranu površinu keramičkog materijala, obrnuto proporcionalne sa vrijednostima žilavosti materijala. Mjerenjem duljina pukotina moguće je odrediti lomnu žilavost (K_{IC}) računskim putem. Ukoliko se želi određivati žilavost nakon određivanja tvrdoće po Vickersu, ova metoda ima prednost u odnosu na metodu po Knoopu zato što penetrator ostavlja dublje otiske iz čijih vrhova se šire pukotine.

Jedna od metoda za izračun lomne žilavosti je metoda po Anstisu. Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu ovisi o modulu elastičnosti materijala, mikrotvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju. Anstis [15, 19, 23] je predložio sljedeći izraz za određivanje lomne žilavosti:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (3)$$

gdje je:

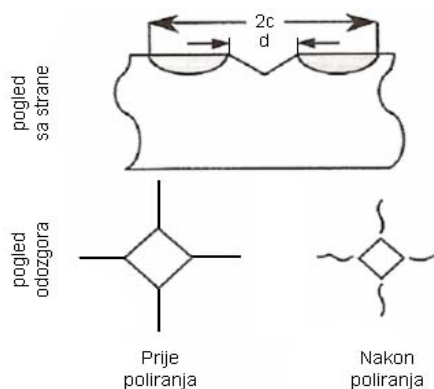
F – opterećenje u njutnima (N),

c – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine mjerena u metrima,

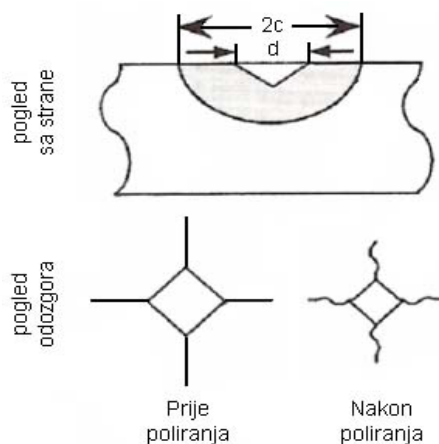
E – je Youngov modul elastičnosti u GPa,

H – tvrdoća po Vickersu mjerena u GPa. $H = 0,0098067 \cdot HV$.

Pogled na poprečni presjek i pogled odozgora na dva najčešća tipa pukotina prikazan je na slici 17 i 18. Pri niskim opterećenjima češće nastaju Palmqvist pukotine (slika 17), dok pri visokim opterećenjima nastaju Medijan pukotine (slika 18). Jednostavan način na koji možemo razlikovati ta dva tipa širenja pukotina je uklanjanje površinskih slojeva poliranjem, pri čemu će Medijan pukotina uvijek ostati povezana sa vrhom otiska, dok će se Palmqvist pukotina odvojiti, kao što je prikazano na slici 18 [1, 7].



Slika 17. Palmqvist pukotina [7]



Slika 18. Medijan pukotina [7]

3.0 EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema praha aluminij oksida (Al_2O_3) i oblikovanje uzorka obavljeno je u tvrtki Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD.

3.1. Određivanje kemijskog sastava sirovine i praha aluminij oksida

Kemijsku analizu sirovine aluminij oksida obavio je proizvođač sirovine (Alcan, Kanada), a rezultate kemijske analize keramičkog praha aluminij oksida obavio je proizvođač praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija, SAD). Sadržaj nečistoća u sirovini i keramičkom prahu aluminij oksida određen je spektrometrijskom metodom induktivno spregnutom plazmom (ICP).

Sirovci su sinterirani na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Sveučilište u Zagrebu. Temperature sinteriranja su:

- **Uzorak A – 1550 °C** (režim grijanja: od 20 do 700 °C brzina grijanja je 2 °C/min, izotermno na 700 °C u trajanju od 2 sata, od 700 °C do 1550 °C brzina grijanja 5 °C/min).
- **Uzorak B – 1600 °C** (režim grijanja: od 20 do 700 °C brzina grijanja je 2 °C/min, izotermno na 700 °C u trajanju od 2 sata, od 700 °C do 1600 °C brzina grijanja 5 °C/min)
- **Uzorak C – 1650 °C** (režim grijanja: od 20 do 700 °C brzina grijanja je 2 °C/min, izotermno na 700 °C u trajanju od 2 sata, od 700 °C do 1650 °C brzina grijanja 5 °C/min)

3.2. Priprema sinteriranog uzorka Al_2O_3 keramike za keramografiju

A) Zalijevanje uzoraka

Masa za zalijevanje uzorka je "Duro Fix –Kit", miješa se u omjeru 1:2 tekućine i praška, dok je vrijeme skrućivanja otprilike 20 min. Prije zalijevanja uzorka masa se miješa približno 1 min i nakon skrućivanja, odnosno vađenja iz kalupa, slijedi pranje u vodi.

B) Brušenje

Izvodi se prema protokolu Struers-a.

Prvi dio brušenja sastoji se od dva koraka, odnosno dviju dijamantnih brusnih ploča različitih granulacija i to:

1. grit 220 – 65 μm ,
2. grit 600 – 20 μm .

Broj okretaja brusnih ploča je približno 300 okretaja u minuti.

Prije stavljanja uzorka na ploču, ploča se prvo navlaži vodom, a zatim se uključi vrtnja i brusi dok se ne dobije željena ravnina. Nakon završene jedne faze brušenja, skinuti uzorak se ispiru u vodi uz mali dodatak deterdženta za posuđe i zatim slijedi sljedeća faza brušenja na isti način.

Druga faza je brušenje brusnim papirom (SiC):

1. finoće 1200,
2. finoće 2400,
3. finoće 4000,

gdje trajanje brušenja po jednom brusnom papiru iznosi oko 7 min. Poslije druge faze brušenja slijedi poliranje.

C) Poliranje

1. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 6 μm ,
- Podloga DP-Mol,
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme do 10 minuta ovisno o veličini uzorka.

2. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 3 μm ,
- Podloga DP-Mol,
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme poliranje je 10 minuta.

3. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 1 μm ,
- Podloga OP Chem,
- Vrijeme je 10 minuta.

4. Stupanj:

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 0,25 μm ,
- Podloga OP Chem,

- Vrijeme je 10 minuta.

Napomena: poslije svakog stupnja potrebno je uzorak dobro oprati vodom i deterdžentom.

Na poliranom uzorku određena je mikrotvrdoća i žilavost.

3.3. Mjerenje mikrotvrdoće i žilavosti

U ovom radu mikrotvrdoća Al_2O_3 keramike mjerena je metodom po Vickersu (Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B) u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje (slika 19), a pukotine nastale od penetratora korištene su u izračunu lomne žilavosti. Na poliranom uzorku određena je mikrotvrdoća HV0,2; HV0,5 i HV1 uz sljedeća opterećenja:

- 1,961 N,
- 4,903 N,
- 9,807 N.

Za svako gore navedeno opterećenje izmjereno je po deset otisaka, nakon rasterećenja izmjerene su dijagonale otiska (d_1 i d_2).

- Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću uporabljen je Mayerov zakon.

Pri opterećenju 1 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otiska. Zbog toga su za HV1 izmjerene i duljine pukotina (c). Za izračun lomne žilavosti korištena je metoda po Anstisu.



Slika 19. Mikrotvrdomjer Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B

4. REZULTATI

Prema deklaraciji proizvođača sirovine (Alcan, Kanada) i keramičkog praha aluminij oksida prema deklaraciji proizvođača praha aluminij oksida (Applied Ceramics, Inc., Kalifornija) prah sadrži 99,8 % Al_2O_3 .

Tablica 4. Kemijski sastav sirovine i keramičkog praha aluminij oksida (Al_2O_3).

uzorak Al_2O_3	w, %								
	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	ZnO	LiO ₂	Al_2O_3
sirovina	0,049	0,01	0,02	0,03	--	--	--	--	ostatak
prah	0,066	0,015	0,02	0,05	0,013	0,002	0,001	0,005	ostatak

4.1 Rezultati mjerenje tvrdoće

Utiskivanjem penetratora s opterećenjem od 1,961 N; 4,903 N i 9,807 N utisnute su u materijalu baze piramide (slika 20). Duljine njihovih dijagonala (d_1 , d_2) izmjerene su optičkim mikroskopom.

Vrijednosti mikrotvrdoće po Vickersu izračunate su pomoću sljedeće jednadžbe:

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2} \quad (4)$$

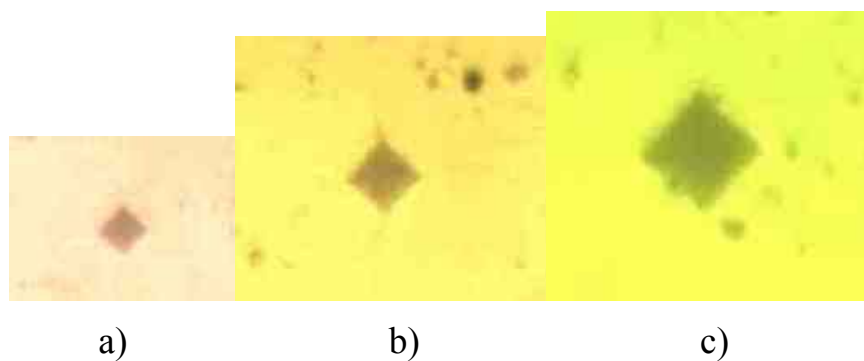
gdje je:

HV – tvrdoća po Vickersu,

F – primijenjeno opterećenje [N],

d – aritmetička sredina dviju duljina dijagonala [mm].

Rezultati izmjerenih dijagonala, duljine pukotina kao i mikrotvrdoće prikazani su u tablicama 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 i 13. Pri opterećenju od 1 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otiska koje su u tablici označene sa (c).



Slika 20. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće
a) HV 0,2 b) HV 0,5 c) HV 1 za uzorak koji je sinteriran na temperaturi od 1550 °C .

Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,2 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

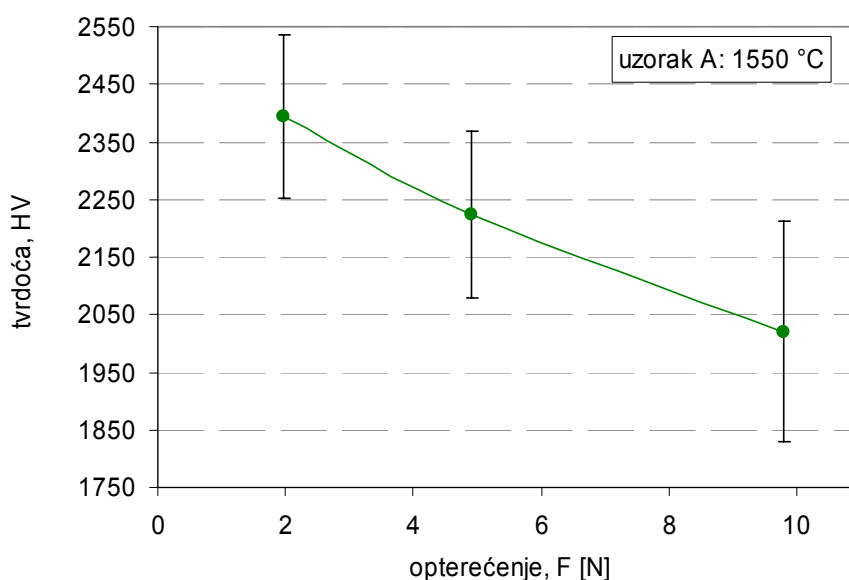
mjerenje	tvrdoća [HV0,2]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	2450	12,5	12,1
2.	2363	12,5	12,5
3.	2450	11,6	13,0
4.	2450	12,1	12,5
5.	2281	13,0	12,5
6.	2281	12,5	13,0
7.	2363	13,0	12,1
8.	2741	11,2	12,1
9.	2281	13,4	12,1
10.	2281	13,4	12,1
srednja vrijednost	2394	12,5	12,4
standardna devijacija	143	0,73	0,37

Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,5 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

mjerenje	tvrdoća [HV0,5]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	2189	20,1	21,0
2.	2010	20,6	22,4
3.	2053	21,9	20,6
4.	2339	20,1	19,7
5.	2237	20,1	20,6
6.	2189	19,7	21,5
7.	2237	19,7	21,0
8.	2339	20,1	19,7
9.	2142	21,0	20,6
10.	2505	19,7	18,8
srednja vrijednost	2224	20,3	20,6
standardna devijacija	145	0,70	1,01

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 : uzorak A – temperatura sinteriranja 1550 °C.

mjerenje	tvrdoća [HV1]	dijagonala d_1 [μm]	dijagonala d_2 [μm]	crack c [μm]
1.	2060	31,9	28,1	28,5
2.	1811	29,0	35,0	35,6
3.	2365	29,1	26,9	24,4
4.	2011	33,0	30	25,8
5.	1929	31,0	31,0	31,4
6.	2131	26,8	32,2	32,8
7.	1929	36,5	30,5	25,4
8.	1869	30,1	32,9	28,7
9.	2283	26,2	31,8	26,0
10.	1811	35,0	29,0	27,0
srednja vrijednost	2020	30,86	30,74	28,56
standardna devijacija	191	3,33	2,39	3,64



Slika 21. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak A.

Na slici 21 prikazane su izračunate srednje vrijednosti mikrotvrdoće Vickersovom metodom (tablica 5, 6 i 7) u ovisnosti o opterećenju za uzorak A koji je sinteriran na 1550 °C. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti mikrotvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja.

Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,2 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C.

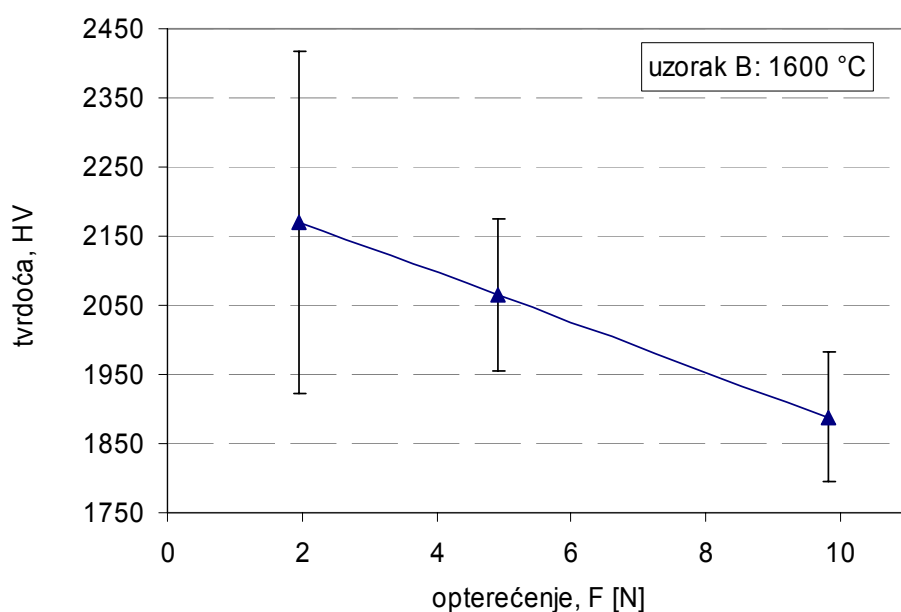
mjerenje	tvrdoća [HV0,2]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	1928	12,5	15,2
2.	2363	13,0	12,1
3.	2281	12,5	13,0
4.	2541	12,5	11,6
5.	2203	13,0	13,0
6.	2203	12,5	13,4
7.	2203	13,4	12,5
8.	2363	11,6	13,4
9.	1809	14,3	14,3
10.	1809	13,4	15,2
srednja vrijednost	2170	12,9	13,4
standardna devijacija	246	0,73	1,22

Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,5 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C.

mjerenje	tvrdoća [HV0,5]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	2189	20,1	21,0
2.	2010	21,0	21,9
3.	2142	20,1	21,5
4.	1969	21,9	21,5
5.	2053	21,0	21,5
6.	2237	20,6	20,1
7.	1890	22,4	21,9
8.	1969	22,4	21,0
9.	2097	20,6	21,5
10.	2096	20,1	21,9
srednja vrijednost	2065	21,0	21,4
standardna devijacija	108	0,91	0,56

Tablica 10. Rezultati mjerenja tvrdoće HV1 : uzorak B – temperatura sinteriranja 1600 °C

mjerenje	tvrdoća [HV1]	dijagonala d_1 [μm]	dijagonala d_2 [μm]	crack c_1 [μm]
1.	1946	30,4	31,3	45,2
2.	1890	30,4	32,2	26,2
3.	1890	29,5	33,1	44,9
4.	1838	31,3	32,2	40,9
5.	1812	31,3	32,7	32,5
6.	1890	31,8	30,9	35,3
7.	1812	31,8	32,2	
8.	2127	28,6	30,4	
9.	1838	31,8	31,8	
10.	1838	31,8	31,8	
srednja vrijednost	1888	30,9	31,9	37,5
standardna devijacija	94	1,12	0,81	7,53



Slika 22. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak B.

Na slici 22 prikazane su izračunate srednje vrijednosti mikrotvrdoće Vickersovom metodom (tablica 8, 9 i 10) u ovisnosti o opterećenju za uzorak B. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti mikrotvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja.

Tablica 11. Rezultati mjerenja tvrdoće HV 0,2 : uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C.

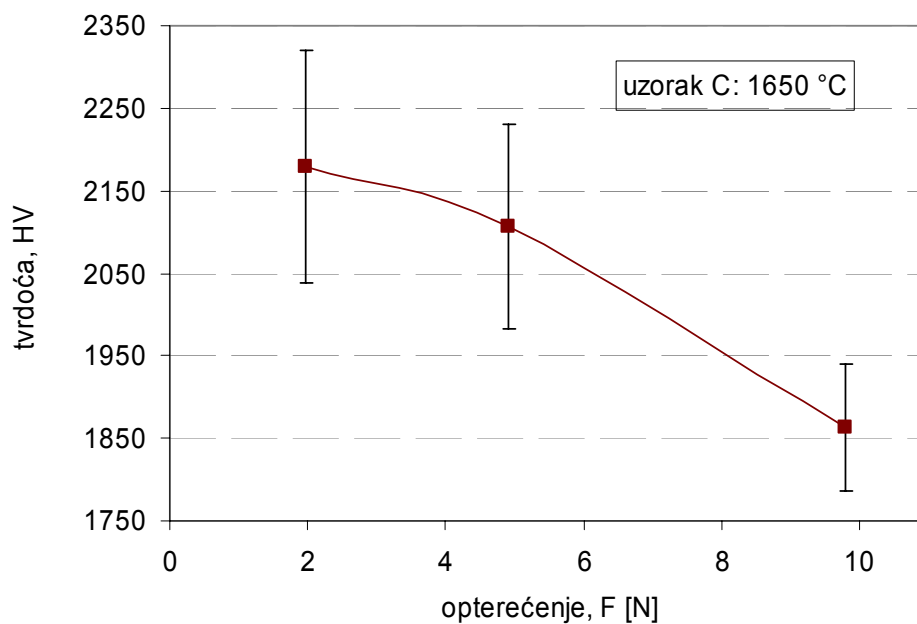
mjerenje	tvrdoća [HV0,2]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	2363	12,5	12,5
2.	2450	12,5	12,1
3.	2058	12,1	13,4
4.	2203	13,4	13,9
5.	2203	13,4	12,5
6.	2203	13,4	12,5
7.	1992	13,9	13,4
8.	2129	13,0	13,4
9.	2058	13,4	13,4
10.	2129	13,0	13,4
srednja vrijednost	2179	13,1	13,1
standardna devijacija	140	0,55	0,59

Tablica 12. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,5 : uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C.

mjerenje	tvrdoća [HV0,5]	dijagonala d ₁ [μm]	dijagonala d ₂ [μm]
1.	2237	20,1	20,6
2.	1929	22,4	21,5
3.	2097	21,0	21,0
4.	1969	21,,9	21,5
5.	2053	21,9	20,6
6.	2339	19,7	20,1
7.	2053	21,0	21,5
8.	2189	20,6	20,6
9.	2053	21,9	20,6
10.	2142	20,1	21,5
srednja vrijednost	2106	21,0	21,0
standardna devijacija	123	0,94	0,52

Tablica 13. Rezultati mjerenja tvrdoće HV1: uzorak C – temperatura sinteriranja 1650 °C

mjerenje	tvrdoća [HV1]	dijagonala d_1 [μm]	dijagonala d_2 [μm]	crack c [μm]
1.	1918	30,0	32,2	36,0
2.	1787	31,8	32,7	39,8
3.	1762	31,3	33,6	39,2
4.	1864	31,8	31,3	42,2
5.	1890	29,5	33,1	36,7
6.	1812	31,3	32,7	41,2
7.	2033	30,4	30,0	39,4
8.	1838	31,8	31,8	34,2
9.	1864	31,8	31,3	36,3
10.	1863	32,7	32,4	36,4
srednja vrijednost	1863	31,2	32,1	38,14
standardna devijacija	75	0,98	1,05	2,58



Slika 23. Vrijednosti mikrotvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za Al_2O_3 keramiku, uzorak C.

Na slici 23 prikazane su izračunate srednje vrijednosti mikrotvrdoće Vickersovom metodom (tablica 11, 12 i 13) u ovisnosti o opterećenju za uzorak C. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti mikrotvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja.

Tablica 14. Usporedba vrijednosti tvrdoća HV0,2; HV0,5 i HV1 za uzorak A, B i C.

tvrdoća	Uzorak A, temperatura sinteriranja 1550 °C	Uzorak B, temperatura sinteriranja 1600 °C	Uzorak C, temperatura sinteriranja 1650 °C
HV0,2	2394	2170	2179
HV0,5	2224	2065	2106
HV1	2020	1888	1863

Za sva tri uzorka aluminij oksidne keramike mikrotvrdoća se smanjivala s povećanjem opterećenja, ta pojava se naziva utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću (tablica 14). Usporedbom vrijednosti mikrotvrdoća za ista opterećenja može se uočiti da uzorak A pokazuje nešto veće vrijednosti mikrotvrdoće u odnosu na uzorak B i C. Vrijednosti mikrotvrdoća za uzorak B i C su približno iste. Dakle, nešto veće vrijednosti mikrotvrdoća postignute su pri najnižoj temperaturi sinteriranja (1550 °C).

Prema literaturnim podacima najuobičajenije tumačenje utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću je direktno povezano sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja (F) i veličine otiska (d). Meyerov zakon je prikladan za prikazivanje eksperimentalnih podataka mjerenja mikrotvrdoće različitih vrsta keramike. Prema literaturnim podacima vrijednosti Meyerov-og indeksa, n , kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0. Ovaj odnos obično se naziva Meyerov zakon. Meyerov zakon je jednostavni empirijski izraz koji opisuje vezu između primjenjenog opterećenja (F) i veličine otiska (d).

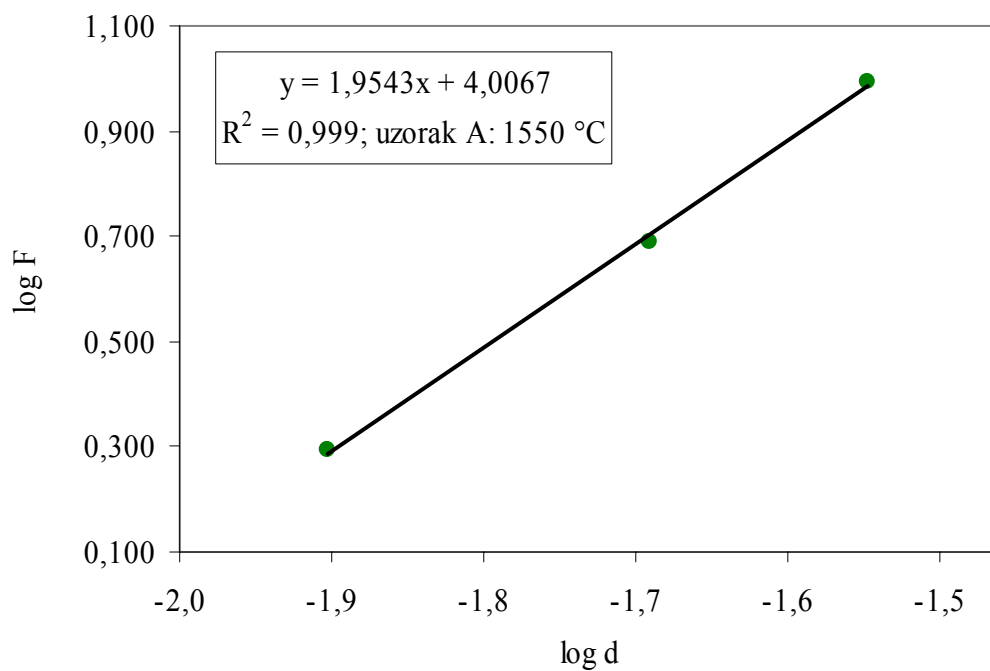
$$F = A \cdot d^n \quad (5)$$

gdje je:

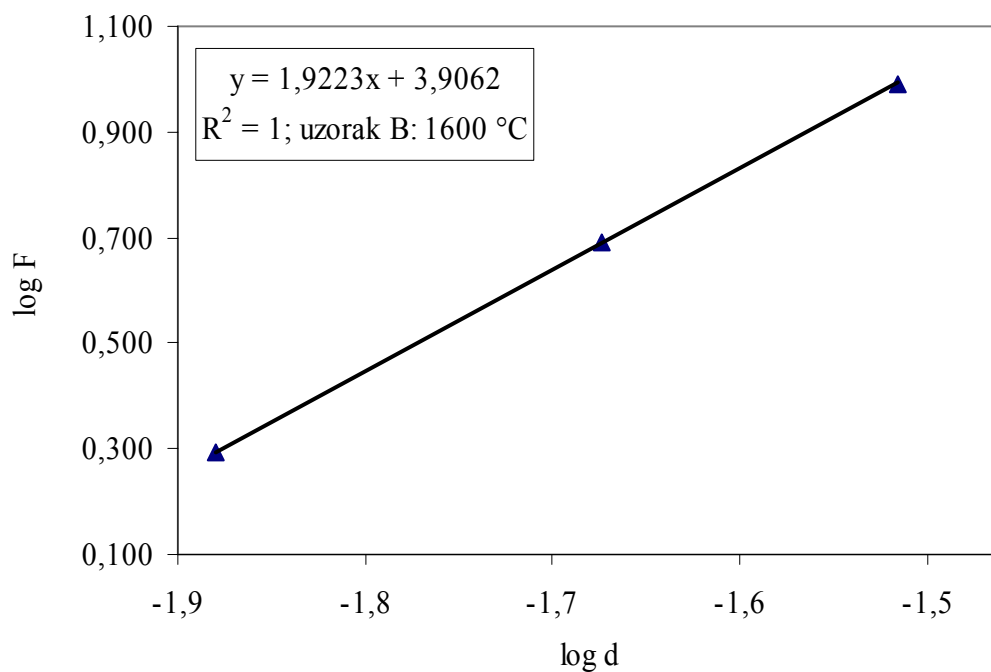
A – konstanta za pojedini materijal,

n – Meyerov indeks (ili broj).

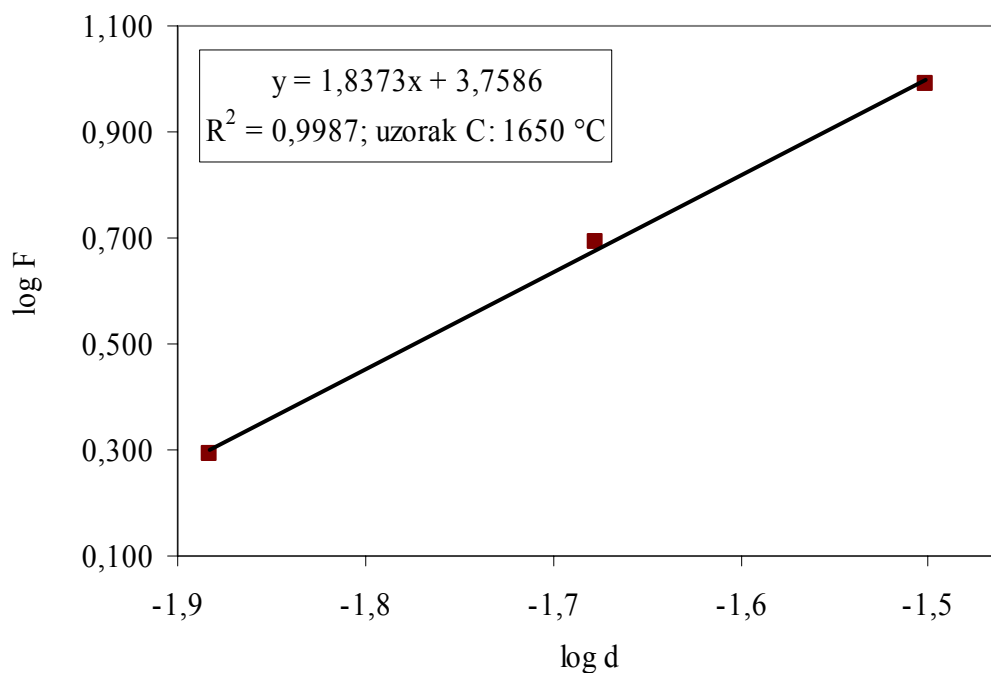
Mjera za utjecaj opterećenja na mikrotvrdoću je n . Ovi parametri su dobiveni iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log F$ o $\log d$ (slika 24, 25 i 26), nagib pravca je vrijednost Meyerovog indeksa (n), a odsječak na osi ordinata predstavlja $\log A$.



Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak A, prema Meyerovom zakonu.



Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak B, prema Meyerovom zakonu.



Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za Al_2O_3 keramiku, uzorak C, prema Meyerovom zakonu.

Dobivene vrijednosti parametara A i n iz jednadžbe (5), koje su određene linearnom regresijskom analizom, prikazane su u tablici 15. Dobivena linearna ovisnost $\log F$ o $\log d$ i izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ($R^2=0,9998$) ukazuju da je tradicionalni Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na mikrotvrdoću aluminij oksidne keramike. Eksperimentalno dobivena vrijednost Meyerovog indeksa (n) je manja od 2, a to ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na mikrotvrdoću.

Tablica 15. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.

uzorak Al_2O_3	Mayerov indeks - n	$\log A$	koeficijent korelacije (R^2)
uzorak A	1,9543	4,0067	0,999
uzorak B	1,9223	3,9062	1
uzorak C	1,8373	3,7586	0,9987

4.3. Rezultati određivanja lomne žilavosti

Jednadžba modela Palmqvist pukotine prema Anstisu korištena je za izračun lomne žilavosti (K_{IC}). Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu ovisi o modulu elastičnosti materijala, mikrotvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju. Za sva tri ispitana uzorka pri opterećenju od 1 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otiska koje su korištene za izračun lomne žilavosti. Youngov modul elastičnosti (E) za aluminij oksidnu keramiku visoke čistoće iznosi 386 GPa [1].

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (9)$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih c duljina za uzorak A pri HV 1 (tablica 7) iznosi 28,56 μm . Izračun žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$HV1 (\text{uzorak A}) = 2020$$

$$H = 0,0098067 \cdot 2020 = 19,81 \text{ GPa}$$

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{386}{19,81}} \cdot \frac{9,807}{\sqrt{0,00002856^3}} = 4,538 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih c duljina za uzorak B pri HV 1 (tablica 10) iznosi 37,5 μm . Izračun žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$HV1 (\text{uzorak B}) = 1888$$

$$H = 0,0098067 \cdot 1888 = 18,52 \text{ GPa}$$

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{386}{18,52}} \cdot \frac{9,807}{\sqrt{0,0000375^3}} = 3,119 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih c duljina za uzorak C pri HV 1 (tablica 13) iznosi 38,14 μm . Izračun žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$HV1 (\text{uzorak C}) = 1863$$

$$H = 0,0098067 \cdot 1863 = 18,27 \text{ GPa}$$

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{386}{18,27}} \cdot \frac{9,807}{\sqrt{0,00003814^3}} = 3,062 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Vrijednost izračunate lomne žilavosti (K_{IC}) prema Anstisu iznosi $4,538 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak A; $3,119 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak B te $3,062 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak C za mjerenja mikrotvrdoće pri opterećenju 1,0 kg. Izračunate vrijednosti lomne žilavosti (K_{IC}) za aluminij oksidnu keramiku prema Anstisu pokazuju dobro slaganje sa literaturnim vrijednostima. Prema literaturnim podacima vrijednosti lomne žilavosti aluminij oksidne keramike kreću se od 2 do $6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [26]. Iz dobivenih rezultata istraživanja može se zaključiti da se za određivanje lomne žilavosti tehničke keramike kao što je aluminij oksidna keramika može koristiti metoda mjerenja duljina pukotina nastalih na površini uzorka nakon mjerenja mikrotvrdoće po Vickersu [1, 15, 25, 26].

5. ZAKLJUČAK

- Uzorci aluminij oksidne keramike sinterirani su u električnoj peći na tri temperature: 1550, 1600 i 1650 °C.
- Na ispoliranim površinama sinteriranih uzoraka izmjerena je tvrdoća metodom po Vickersu pri sljedećim opterećenjima: 1,962 N, 4,905 N i 9,807 N.
- Izmjerene vrijednosti mikrotvrdoća pokazuju da se tvrdoća za sva tri uzorka smanjuje s povećanjem opterećenja. Nešto veće vrijednosti mikrotvrdoća postignute su za uzorak koji je sinteriran pri temperaturi od 1550 °C u odnosu na uzorke koji su sinterirani na temperaturi od 1600 i 1650 °C.
- Utjecaj opterećenja na tvrdoću kvantitativno je određen Meyerovim zakonom određivanjem Meyerovog indeksa n čija je vrijednost manja od 2 za sva tri ispitana uzorka.
- Za sva tri ispitana uzorka pri opterećenju od 1 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otiska koje su korištene za izračun lomne žilavosti (K_{IC}). Vrijednosti izračunate lomne žilavosti (K_{IC}) prema Anstisu iznose $4,538 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak A; $3,119 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak B te $3,062 \text{ MPa}\sqrt{m}$ za uzorak C. Izračunate vrijednosti lomne žilavosti (K_{IC}) za aluminij oksidnu keramiku prema Anstisu pokazuju dobro slaganje sa literaturnim vrijednostima koje se prema literaturnim podacima kreću od 2 do $6 \text{ MPa}\sqrt{m}$.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [2] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [3] Bjerregaard, L.; Geels, K.; Ottesen, B.; Rückert, M.: Metalog Guide, Struers, 2000.
- [4] Ćurković, L.: ACI_Sisak.ppt – prezentacija o proizvodnji keramike u kompaniji Applied Ceramics, Inc.
- [5] Franz, M.: Predavanja iz kolegija "Posebni metalni materijali" – prezentacija
- [6] Li, H.; Ghosh, A.; Han, Y. H.; Bradt, R. C.: The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing, *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1028–1032 (1993).
- [7] Gong, J.; Guan, Z.: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.* **47**, 140-144 (2001).
- [8] Ren, X. J.; Hooper, R. M.; Griffiths, C.; Henshall, J. L.: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 1105-1106 (2003).
- [9] Li, H.; Bradt R. C.: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals *J. Mater. Sci.* **28**, 917-926 (1993).
- [10] Gong, J.; Wu, J.; Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2625–2631 (1999).
- [11] Sebastian, S.; Khadar, M. A.: Microhardness indentation size effect studies in 60B2O3-(40-xMCl2 and 50B2O3-(50-x)PbO-xMCl2 (M=Pb, Cd) glasses, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1655-1659 (2005).
- [12] Kim, H.; Kim, T.: Measurement of hardness on traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1437-1445 (2002).
- [13] Kolemen, U.: Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB_2 superconductors using different models, *J. Alloys Compd.* **425**, 429-435 (2006).
- [14] Sahin, O.; Uzun, O.; Kolemen, U.; Ucar, N.: Vickers microindentation hardness studies of β -Sn single crystal, *Mater. Characterization*, **58**, 197-204 (2007).
- [15] Wachtman, J. B.: Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [16] ISO 6507/2 – Metallic materials – Hardness test – Vickers test – Part 2: HV0.2 to less than HV5.
- [17] <http://bama.ua.edu/~mwear/courses/MechBeh/M02a.pdf>

- [18] Strecker, K.; Ribeiro, S.; Hoffmann, M. J.: Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method, *Mat. Res.*, **8** (2), 121-125 (2005).
- [19] Anstis, G. R.; Chantiklul, P.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 533–538 (1981).
- [20] Laugier, M. T.: Palmquist indentation crack analyses for toughness determination in WC–Co composites. *Key Eng. Mat.* **32**, 77–84 (1989).
- [21] Niihara, K.; Morena, R.; Hasselman, D. P. H.: Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mat. Sci. Let.* **1**, 13–16 (1982).
- [22] Li, Z.; Ghosh, A.; Kobayashi, A. S.; Bradt, R. C.: Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 904–911 (1989).
- [23] Casellas, D.; Nagl, N. M.: Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina, *Key Engineering Materials*, **127-131**, 895-902 (1997).
- [24] Li, H.; Han, Y. H.; Bradt, R. C.: Knoop microhardness of single crystal sulphur, *J. Mater. Sci.* **29**, 5641-5645 (1994).
- [25] Kaplan, W. D.; Müllejans, H.; Rühle, M.; Rödel, J.; Claussen, N.: Ca segregation to basal surfaces in α -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2841-2844 (1995).
- [26] Barsoum, M. W.: Fundamentals of ceramics, McGraw-Hill, 1997.